



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 05 012 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 05 012.3
㉔ Anmeldetag: 11. 2. 97
㉕ Offenlegungstag: 13. 8. 98

㉖ Int. Cl.⁶:
C 07 D 239/54
C 07 D 401/12
A 01 N 33/06
A 01 N 43/54
// (C07D 401/12,
213:74,239:54)

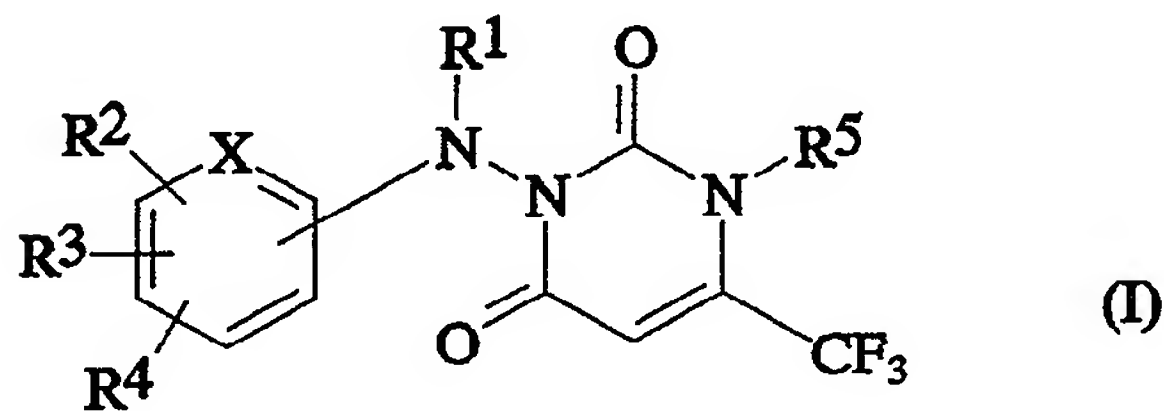
DE 197 05 012 A 1

㉗ Anmelder:
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

㉘ Erfinder:
Puttner, Reinhold, Dr., 10717 Berlin, DE; Bohner,
Jürgen, Dr., 12163 Berlin, DE; Krähmer, Hansjörg,
Dr., 13465 Berlin, DE

㉙ Herbizide 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile

㉚ Es werden neue substituierte 3-Arylamino-6-trifluor-
methyluracile der allgemeinen Formel I, Verfahren zu ih-
rer Herstellung sowie Verfahren zur Bekämpfung mono-
kotyler und dikotyler Schadpflanzen in land- und forst-
wirtschaftlichen Nutzkulturen beschrieben.



Dabei können in der allgemeinen Formel I die Reste R¹,
R², R³ und R⁴ neben Wasserstoff, Alkyl und Halogenalkyl
noch weitere Bedeutungen haben, R⁵ steht für Alkyl oder
Amino und X bedeutet CH oder N.

DE 197 05 012 A 1

Die Erfindung betrifft neue substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile, ihre Herstellung sowie Verfahren zur Bekämpfung monokotyler und dikotyler Schädipflanzen in land- und forstwirtschaftlichen Nutzkulturen.

5 Uracile mit herbiziden Eigenschaften und ihr Einsatz in der Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums sind aus verschiedenen Veröffentlichungen bekannt.

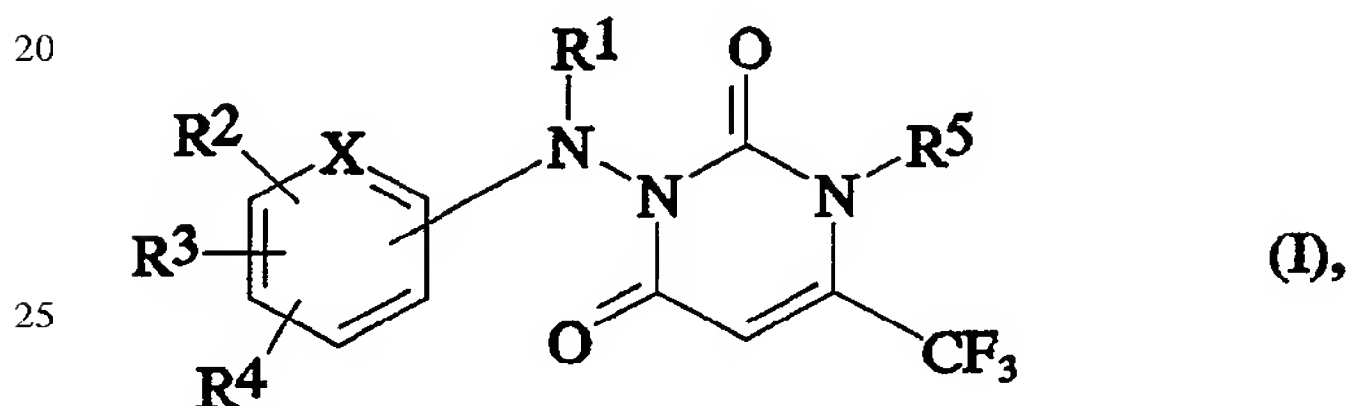
US 4 448 961 offenbart Uracile, die einen Arylamino-Rest in der 1-Position tragen, sowohl als fungizid wie auch als herbizid wirksame Verbindungen.

10 In US 3 580 913 und in WO 95/04461 sind 3-Benzyl-6-trifluormethyluracile mit herbiziden Eigenschaften beschrieben, wobei die erstgenannte Schrift in 1-Position unsubstituierte, und die zweitgenannte 1-methyl-substituierte Uracile offenbart.

Die gewünschte Herbizidwirkung der bekannten Verbindungen ist häufig jedoch nicht ausreichend, oder es können bei entsprechend hoher Herbizidwirkung unerwünschte Schädigungen in den land- oder forstwirtschaftlichen Nutzkulturen auftreten.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von neuen substituierten 3-Arylamino-6-trifluormethyluracilen, die diese Nachteile nicht aufweisen und die in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten Verbindungen überlegen sind.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel I



in der

30 R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Formyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl oder C₁-C₁₀-Alkoxycarbonyl,

R² Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkoxy, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl,

35 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₄-alkoxy,

R⁵ C₁-C₄-Alkyl oder Amino und

X CH oder N bedeuten,

40 eine gegenüber den bekannten Verbindungen bessere herbizide Wirkung und eine höhere Kulturpflanzenverträglichkeit besitzen.

Als besonders wirksam haben sich solche substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel I erwiesen, bei denen

R¹ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl,

45 R² Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₃-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkoxy, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₃-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₃-alkylaminocarbonyl oder C₁-C₂-Alkylsulfonyl,

50 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkoxy,

R⁵ Methyl, Ethyl oder Amino und

X CH oder N bedeuten.

Als ganz besonders wirksam haben sich solche substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel I erwiesen, bei denen

55 R¹ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₃-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,

R² Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkoxy, C₂-C₃-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₃-Alkoxycarbonyl, C₁-C₂-Alkoxycarbonyl-C₁-C₂-alkoxy, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₂-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₂-alkylaminocarbonyl oder C₁-C₂-Alkylsulfonyl,

60 R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes Methoxy,

R⁵ Methyl, Ethyl oder Amino und

X CH oder N bedeuten.

65 Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod.

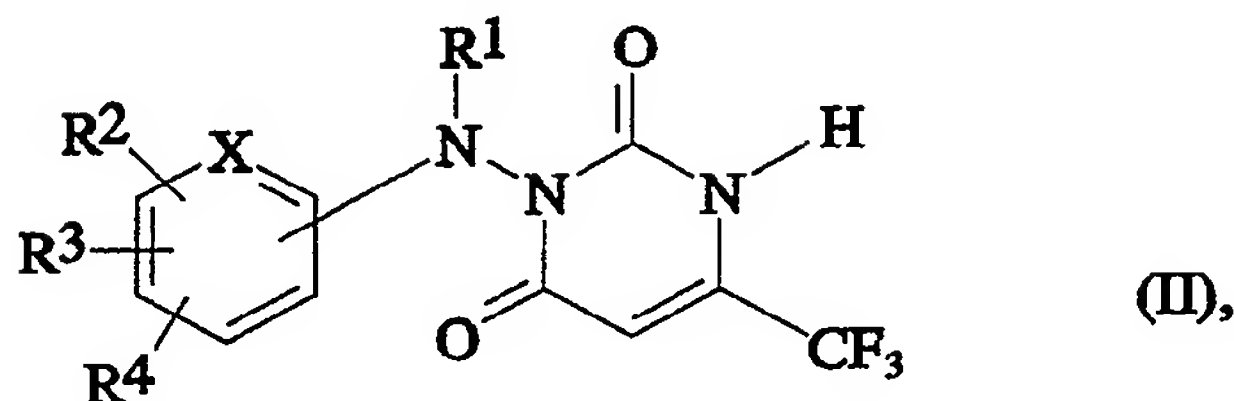
Die Bezeichnungen "Alkyl", "Alkenyl" und "Alkinyl" bedeuten, daß die Kohlenstoffkette verzweigt oder unverzweigt sein kann. Die beiden letztgenannten Bezeichnungen sind so zu verstehen, daß sich die Mehrfachbindung an beliebiger Position des betreffenden ungesättigten Restes befinden kann.

Unter den Bezeichnungen "Halogen-C₁-C₄-alkyl" und "Halogen-C₁-C₄-alkoxy" ist zu verstehen, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes durch gleiches oder unterschiedliches Halogen ersetzt ist.

Die Bezeichnungen Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₃-alkylaminocarbonyl und Di-C₁-C₂-alkylaminocarbonyl bedeuten, daß die beiden am Stickstoff befindlichen Alkylreste gleich oder verschieden sein können.

In der allgemeinen Formel I, wie auch in den nachfolgenden allgemeinen Formeln II, III und IV, können die Reste R², R³ und R⁴ sowie der Uracilylamino-Rest an jedem beliebigen C-Atom des Benzol- oder Pyridinrings positioniert sein.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel II



in der R¹, R², R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

Diese Verbindungen der allgemeinen Formel II sind als Zwischenprodukte zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I geeignet.

Für den Fall, daß R⁵ C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel II mit einem Alkylierungsreagenz in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei geeigneter Temperatur hergestellt werden.

Für den Fall, daß R⁵ Amino bedeutet, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I beispielsweise durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel II mit einem Nitrosierungsreagenz und nachfolgender Reduktion des so erhaltenen N-Nitrosamins oder durch basenkatalysierte Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenoxyamin hergestellt werden.

Die Nitrosierung kann in Abhängigkeit vom verwendeten Nitrosierungsreagenz in Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Eisessig oder in einem inerten Lösungsmittel bei geeigneter Temperatur erfolgen.

Die Reduktion wird in einem inerten Lösungsmittel bei geeigneter Temperatur durchgeführt.

Die Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenoxyamin wird in inerten Lösungsmitteln, zum Beispiel in Dimethylformamid, mit Basen wie zum Beispiel Natriumhydrid, Natrium- oder Kaliumcarbonat durchgeführt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind als Alkylierungsreagenzien die entsprechenden Alkylhalogenide, insbesondere die Alkylbromide und Alkyljodide, sowie Dialkylsulfate geeignet.

Aus der Gruppe der inerten Lösungsmittel eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Ligroin, Petrolether, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichlorethylen und Chlorbenzol, Ether, wie zum Beispiel Diethylether, Methylethylether, Methyl-t-butylether, Diisopropylether, Dibutylether, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Carbonsäureester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Carbonsäureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfone wie zum Beispiel Sulfolan.

Geeignete Basen sind anorganische und organische, wie zum Beispiel Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrid, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriummethylat, Natriummethylat, Kalium-t-butylat, Triethylamin, Dimethylaminopyridin und Pyridin.

Die Nitrosierung kann mit üblichen Nitrosierungsreagenzien wie Alkalimetallnitriten, Salpetriger Säure oder Alkylnitriten, wie zum Beispiel t-Butylnitrit und Amylnitrit durchgeführt werden.

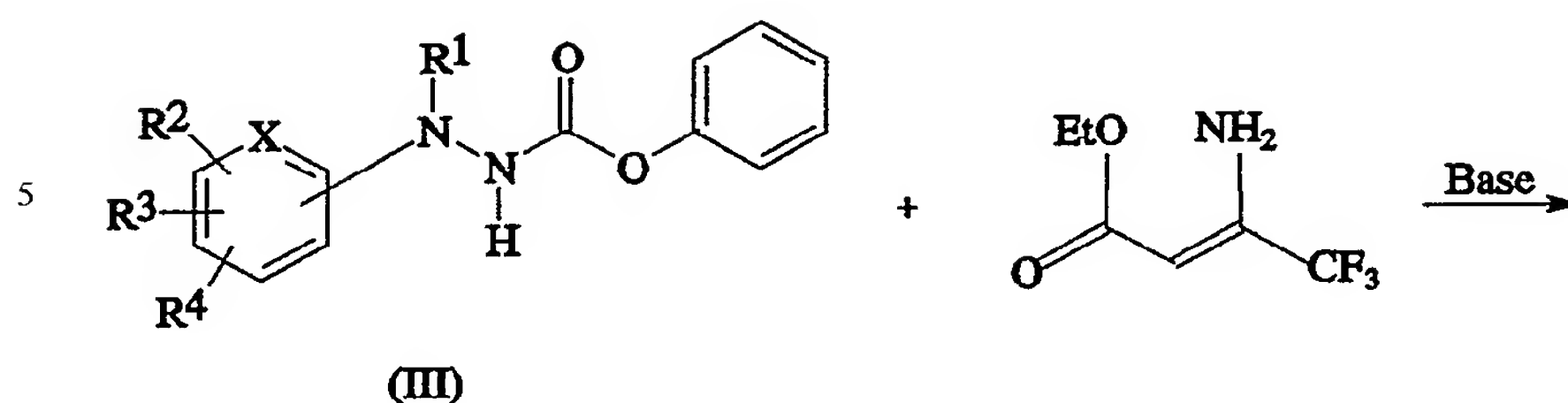
Die anschließende Reduktion der N-Nitrosamine zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R⁵ Amino bedeutet, kann mit komplexen Hydriden, wie zum Beispiel Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumalkoxyaluminiumhydrid, Lithiumborhydrid, Natriumborhydrid und Natriumalkoxyborhydrid erfolgen.

Die Reaktionstemperatur wird zweckmäßigerweise in Abhängigkeit von der Siedetemperatur des Lösungsmittels und in Abhängigkeit von der Reaktivität der Reaktionspartner gewählt und liegt in einem Bereich von -20 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 0 und 70°C.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Methoden aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder reduziertem Druck, durch Ausfällen mit einem geeigneten Verdünnungsmittel oder durch Extraktion.

Falls eine Aufreinigung erforderlich sein sollte, kann diese durch übliche Methoden wie zum Beispiel durch Kristallisation oder chromatographische Reinigungsverfahren erfolgen.

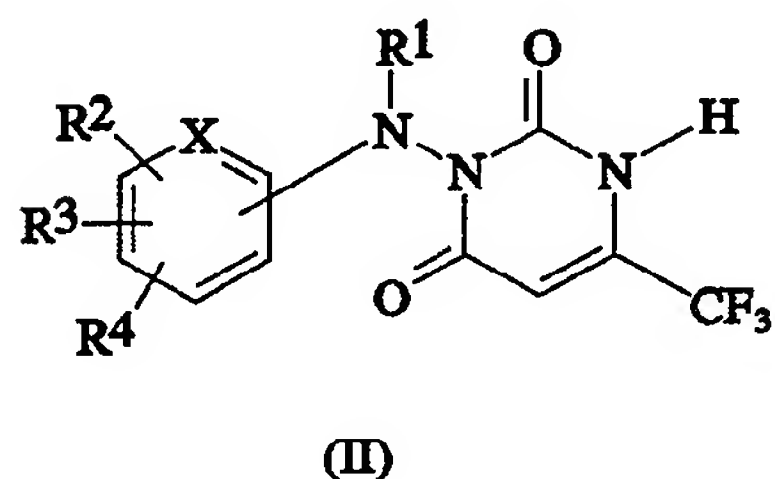
Die Zwischenprodukte der allgemeinen Formel II lassen sich herstellen, indem man 3-Amino-4,4,4-trifluormethylcrotonsäureethylester in einem absoluten Lösungsmittel zunächst mit einer der oben angegebenen Basen und anschließend mit einem Carbazidsäure-phenylester der allgemeinen Formel III,



10

15

20



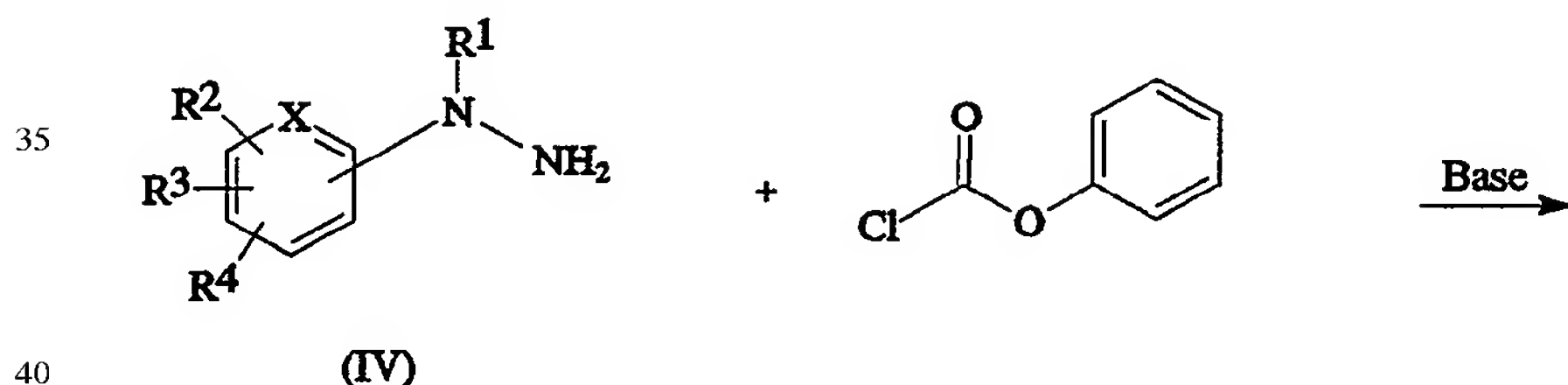
in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

Beispielsweise wird die Reaktion so durchgeführt, daß man 3-Amino-4,4,4-trifluormethylcrotonsäureethylester mit Natriumhydrid als Base in absolutem Dimethylformamid bei 0 bis 5°C vorlegt. Nach Zugabe eines Carbazidsäure-phenylesters der allgemeinen Formel III wird auf 100 bis 130°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird hydrolisiert, angesäuert und mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Zwischenprodukte der allgemeinen Formel II von dem bei der Reaktion gebildeten Phenol durch Behandlung mit Sodalösung abzutrennen und durch Ansäuern wieder freizusetzen.

Die weitere Aufreinigung kann durch Kristallisation oder chromatographische Reinigungsmethoden erfolgen.

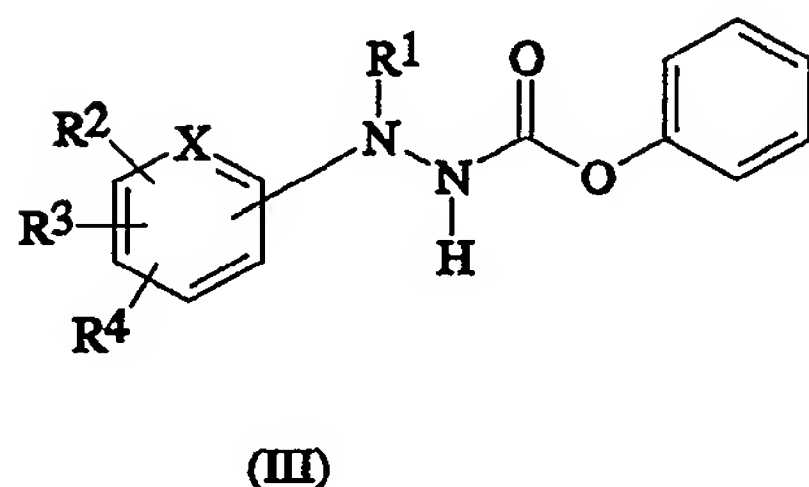
Die Verbindungen der allgemeinen Formel III sind entweder bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren aus den entsprechend substituierten Arylhydrazinen der allgemeinen Formel IV,



40

45

50



in der R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit Chlorameisensäure-phenylester in Gegenwart einer der oben genannten Basen herstellen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel IV sind kommerziell erhältlich oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I, im folgenden auch "erfindungsgemäße Wirkstoffe" genannt, zeigen eine gute herbizide Wirkung sowohl bei breitblättrigen Unkräutern als auch bei Gräsern. Aufgrund ihrer guten Kulturpflanzenverträglichkeit ist auch ein Einsatz in verschiedenen landwirtschaftlichen Nutzkulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Zuckerrüben, Sojabohne, Baumwolle, Reis, Mais, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Verbindungen zur Verwendung als Selektivherbizide in Zuckerrüben, Sojabohne, Baumwolle, Mais und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Verbindungen zur Bekämpfung unerwünschter Schadpflanzen in Dauerkulturen wie zum Beispiel Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Zitrus-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können zum Beispiel zur Bekämpfung der folgenden Pflanzengattungen verwendet werden:

Dikotyle der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anthemis, Brassica, Centaurea, Chenopodium, Chrysanthemum, Cirsium, Convolvulus, Datura, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Ipomoea, Lamium, Lepidium, Matricaria, Papa-

ver, Pharbitis, Polygonum, Portulaca, Senecio, Sinapis, Sesbania, Solanum, Sonchus, Stellaria, Urtica, Veronica, Viola und Xanthium.

Monokotyle der Gattungen: Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Elymus, Fimbristylis, Ischaemum, Lolium, Monochoria, Panicum, Poa, Sagittaria, Setaria und Sorghum.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg/ha sowohl im Vor- wie auch im Nachauflauf eingesetzt werden.

Darüber hinaus finden sie auch Verwendung als Defoliant, Desiccant und als Krautabtötungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können entweder allein, in Mischung miteinander oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere herbizide Wirkstoffe zugesetzt werden. Dazu eignen sich zum Beispiel diejenigen Wirkstoffe, die in "Weed Abstracts, Vol. 48, No. 2, 1994" unter dem Titel "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators" aufgeführt sind.

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch Zusätze wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Zweckmäßigerweise werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls oberflächenaktiven Stoffen wie Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Toluol und Xylol, Ketone wie Cyclohexanon und Isophoron, andere Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, wie zum Beispiel Attapulgit, Bentonit, Kalkstein, Kaolin, Silicagel und Talkum, und pflanzliche Produkte, wie zum Beispiel Mehle.

Als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise zu nennen substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze, Calciumligninsulfonat, Fettalkoholsulfate, Formaldehydkondensate, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze sowie Polyethylenalkylphenylether.

Der Anteil des Wirkstoffs beziehungsweise der Wirkstoffe in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die herbizid wirksamen Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der herbizid wirksamen Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 1000 l/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung der Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A) Spritzpulver

20 Gewichtsprozent Wirkstoff

35 Gewichtsprozent Attapulgit

8 Gewichtsprozent Calciumsalz der Ligninsulfonsäure

2 Gewichtsprozent Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins

35 Gewichtsprozent Silicagel

B) Emulsionskonzentrat

20 Gewichtsprozent Wirkstoff

75 Gewichtsprozent Isophoron

5 Gewichtsprozent einer Mischung auf Basis des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure und des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen näher.

Beispiel 1

3-(2,3-Dichloranilino)-1-methyl-6-trifluormethyluracil

52,5 g (0,154 mol) 3-(2,3-Dichloranilino)-6-trifluormethyluracil und 42,67 g (0,309 mol) Kaliumcarbonat werden in 700 ml Aceton vorgelegt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 27,74 g (0,22 mol) Dimethylsulfat zugegeben. Anschließend wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden die Festanteile abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der hellbraune kristalline Rückstand wird mit 500 ml Diisopropylether gerührt und abgesaugt. Man erhält 49,5 g (91% der Theorie) 3-(2,3-Dichloranilino)-1-methyl-6-trifluormethyluracil mit einem Schmelzpunkt von 179°C und einem Retentionswert von 0,49 (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 1 : 1).

3-(2,3-Dichloranilino)-6-trifluormethyluracil

5 7,5 g (0,25 mol) Natriumhydrid (80%ige Dispersion in Mineralöl) werden in 200 ml absolutem Dimethylformamid vorgelegt. Unter Rühren und Kühlen werden bei 0 bis 5°C 45,7 g (0,25 mol) 3-Amino-4,4,4-trifluormethylcrotonsäureethylester, gelöst in 100 ml absolutem Dimethylformamid, innerhalb von 15 Minuten zugetropft und noch 30 Minuten ohne Kühlung nachgerührt. Anschließend werden 63 g (0,212 mol) 3-(2,3-Dichlorphenyl)-carbazidsäurephenylester, gelöst in 500 ml absolutem Dimethylformamid, innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Danach läßt man 3 Stunden bei 10 130°C rühren. Nach Stehen über Nacht wird das Reaktionsgemisch im Vakuum weitgehend eingeeengt, der Rückstand in 2 l Wasser aufgenommen und zweimal mit je 1 l Diethylether gewaschen. Die Wasserphase wird mit 20 ml konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und zweimal mit je 1 l Diethylether extrahiert. Die vereinigten Diethyletherextrakte werden zweimal mit je 250 ml Soda-Lösung extrahiert. Die vereinigten Sodaextrakte werden mit 1 l Diethylether gewaschen, mit 70 ml konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und zweimal 15 mit je 1 l Diethylether extrahiert. Die vereinigten Diethyletherphasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vollständig eingeeengt. Der hellbraune kristalline Rückstand wird mit 1 l eines 1 : 1-Gemisches von Diisopropylether und Hexan gerührt. Nach Absaugen und Trocknen des Feststoffes erhält man 52,9 g (73,3% der Theorie) 3-(2,3-Dichloranilino)-6-trifluormethyluracil mit einem Schmelzpunkt von 250°C.

20 In analoger Weise zu Beispiel 1 können die in Tabelle 1 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt werden:

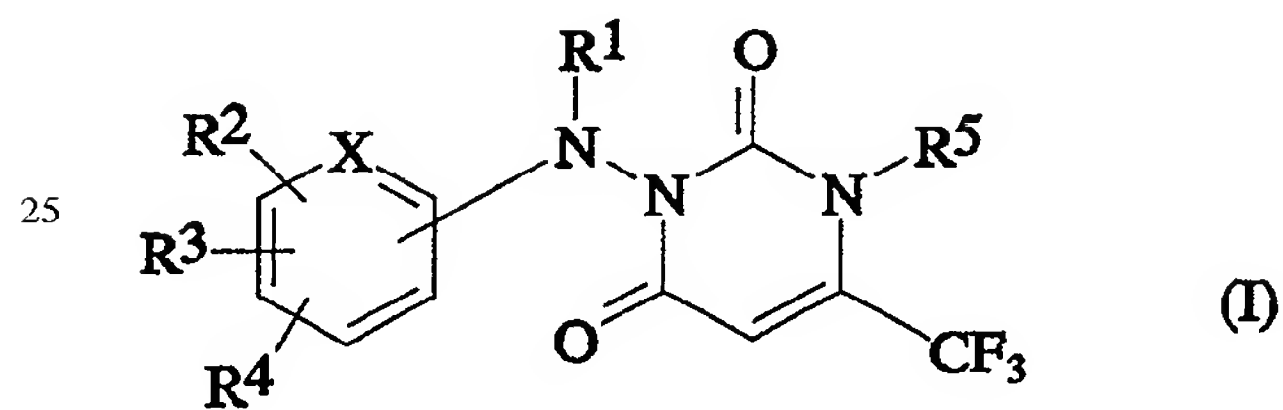


Tabelle 1

Bsp.Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	F.P. [°C]
2	CH	CH ₃	2-Cl	3-Cl	H	CH ₃	175.5
3	CH	H	2-Cl	3-Cl	5-Cl	NH ₂	
4	CH	H	2-Cl	3-Cl	5-I	CH ₃	
5	CH	CH ₃	2-Cl	3-Cl	5-OCF ₂ H	CH ₃	
6	CH	H	2-Cl	3-O-i-C ₃ H ₇	4-Cl	CH ₃	
7	CH	H	2-Cl	3-OCH ₃	4-Cl	CH ₃	
8	CH	H	2-Cl	3-I	H	CH ₃	
9	CH	H	2-Cl	H	H	CH ₃	159
10	CH	H	2-Cl	3-Cl	4-I	CH ₃	
11	CH	H	2-Cl	3-OCF ₃	H	CH ₃	
12	CH	H	2-Cl	5-Cl	H	CH ₃	218
13	CH	H	2-Cl	4-Cl	5-Cl	CH ₃	192.5
14	CH	H	2-Cl	4-Cl	H	CH ₃	124
15	CH	H	2-Cl	3-Cl	4-Cl	CH ₃	183
16	CH	H	3-Cl	4-Cl	5-Cl	CH ₃	
17	2-N	H	3-Cl	H	H	CH ₃	
18	CH	H	3-Cl	4-Cl	H	CH ₃	143

Bsp. Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	F.P. [°C]
19	3-N	H	3-Cl	4-Cl	H	CH ₃	
20	CH	H	3-Cl	5-Cl	H	CH ₃	148
21	CH	H	3-Cl	H	H	CH ₃	115
22	CH	H	4-Cl	H	H	CH ₃	137
23	CH	H	3-Br	H	5-F	CH ₃	
24	CH	H	3-Br	4-OCF ₂ H	H	NH ₂	
25	CH	H	3-Br	H	H	CH ₃	161
26	CH	CO ₂ C ₂ H ₅	2-I	H	5-F	CH ₃	
27	CH	H	3-I	H	5-I	CH ₃	
28	3-N	CH ₃	4-I	H	5-Cl	CH ₃	
29	CH	H	2-F	H	H	CH ₃	138
30	CH	H	3-F	H	H	CH ₃	127
31	CH	H	2-CN	3-CH ₃	4-CF ₃	CH ₃	
32	3-N	H	2-CN	H	H	CH ₃	
33	3-N	CH ₃	2-CN	H	H	CH ₃	
34	2-N	H	4-CN	H	H	CH ₃	
35	CH	H	2-NO ₂	4-Cl	H	CH ₃	
36	CH	C ₂ H ₅	2-NO ₂	H	H	CH ₃	

Bsp.Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	F.P. [°C]
37	CH	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	2-CH ₃	3-I	H	CH ₃	
38	CH	H	2-C ₂ H ₅	3-Cl	5-Cl	CH ₃	
39	CH	COCH ₃	2-i-C ₃ H ₇	3-F	H	CH ₃	
40	CH	H	2-CF ₃	H	H	CH ₃	137
41	CH	CHO	2-CF ₃	3-OCH ₃	H	CH ₃	
42	CH	CH ₃	2-OCF ₂ H	H	H	NH ₂	
43	4-N	H	3-OCF ₂ H	H	H	CH ₃	
44	4-N	H	2-OCH ₃	H	H	CH ₃	
45	CH	H	2-O-i-C ₃ H ₇	H	5-Br	NH ₂	
46	CH	H	2-OCH ₂ CH=CH ₂	3-F	H	CH ₃	
47	CH	CH ₃	2-OCH ₂ C≡CH	3-Cl	4-Cl	CH ₃	
48	CH	H	5-O-CH=CH ₂	4-Cl	3-Cl	CH ₃	
49	CH	H	2-O(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	4-F	CH ₃	
50	CH	H	5-CONHC ₂ H ₅	3-Cl	H	CH ₃	
51	4-N	CH ₃	2-CO-N(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	
52	3-N	H	2-CONH ₂	H	H	CH ₃	
53	CH	COCH ₃	3-CONH ₂	5-Cl	H	CH ₃	
54	CH	(CH ₂) ₂ OCH ₃	3-COOH	4-Br	5-Cl	CH ₃	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

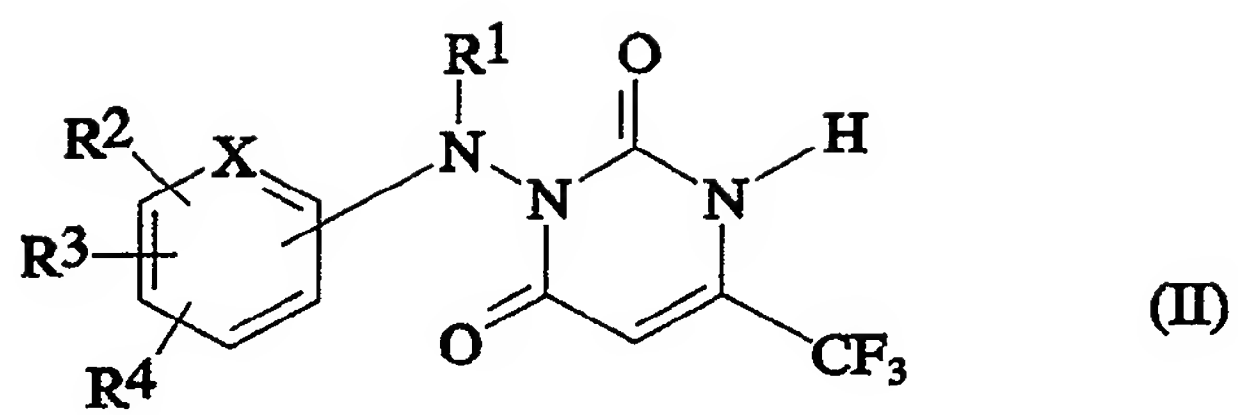
50

55

60

Bsp. Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	F.P. [°C]
55	2-N	H	4-COOH	H	H	CH ₃	
56	CH	H	5-CO ₂ C ₂ H ₅	3-Cl	H	CH ₃	
57	2-N	H	4-CONH-i-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	
58	CH	COOCH ₃	4-SO ₂ CH ₃	3-Cl	H	CH ₃	

In analoger Weise zu Beispiel 1a können die in Tabelle 2 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemei-
nen Formel II hergestellt werden:



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Bsp. Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	F.P. [°C]
2a	CH	CH ₃	2-Cl	3-Cl	H	203
3a	CH	H	2-Cl	3-Cl	5-Cl	
4a	CH	H	2-Cl	3-Cl	5-I	
5a	CH	CH ₃	2-Cl	3-Cl	5-OCF ₂ H	
6a	CH	H	2-Cl	3-O-i-C ₃ H ₇	4-Cl	
7a	CH	H	2-Cl	3-OCH ₃	4-Cl	
8a	CH	H	2-Cl	3-I	H	
9a	CH	H	2-Cl	H	H	217
10a	CH	H	2-Cl	3-Cl	4-I	
11a	CH	H	2-Cl	3-OCF ₃	H	
12a	CH	H	2-Cl	5-Cl	H	224-225
13a	CH	H	2-Cl	4-Cl	5-Cl	280
14a	CH	H	2-Cl	4-Cl	H	248-250
15a	CH	H	2-Cl	3-Cl	4-Cl	238
16a	CH	H	3-Cl	4-Cl	5-Cl	
17a	2-N	H	3-Cl	H	H	
18a	CH	H	3-Cl	4-Cl	H	188

Bsp. Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	F.P. [°C]
19a	3-N	H	3-Cl	4-Cl	H	
20a	CH	H	3-Cl	5-Cl	H	255
21a	CH	H	3-Cl	H	H	235
22a	CH	H	4-Cl	H	H	190-191
23a	CH	H	3-Br	H	5-F	
24a	CH	H	3-Br	4-OCF ₂ H	H	
25a	CH	H	3-Br	H	H	227
26a	CH	CO ₂ C ₂ H ₅	2-I	H	5-F	
27a	CH	H	3-I	H	5-I	
28a	3-N	CH ₃	4-I	H	5-Cl	
29a	CH	H	2-F	H	H	220
30a	CH	H	3-F	H	H	205
31a	CH	H	2-CN	3-CH ₃	4-CF ₃	
32a	3-N	H	2-CN	H	H	
33a	3-N	CH ₃	2-CN	H	H	
34a	2-N	H	4-CN	H	H	
35a	CH	H	2-NO ₂	4-Cl	H	
36a	CH	C ₂ H ₅	2-NO ₂	H	H	

Bsp. Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	F.P. [°C]
37a	CH	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	2-CH ₃	3-I	H	
38a	CH	H	2-C ₂ H ₅	3-Cl	5-Cl	
39a	CH	COCH ₃	2-i-C ₃ H ₇	3-F	H	
40a	CH	H	2-CF ₃	H	H	180-182
41a	CH	CHO	2-CF ₃	3-OCH ₃	H	
42a	CH	CH ₃	2-OCF ₂ H	H	H	
43a	4-N	H	3-OCF ₂ H	H	H	
44a	4-N	H	2-OCH ₃	H	H	
45a	CH	H	2-O-i-C ₃ H ₇	H	5-Br	
46a	CH	H	2-OCH ₂ CH=CH ₂	3-F	H	
47a	CH	CH ₃	2-OCH ₂ C≡CH	3-Cl	4-Cl	
48a	CH	H	5-OCH=CH ₂	4-Cl	3-Cl	
49a	CH	H	2-O-(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	4-F	
50a	CH	H	5-CONHC ₂ H ₅	3-Cl	H	
51a	4-N	CH ₃	2-CON(CH ₃) ₂	H	H	
52a	3-N	H	2-CONH ₂	H	H	
53a	CH	COCH ₃	3-CONH ₂	5-Cl	H	
54a	CH	(CH ₂) ₂ OCH ₃	3-COOH	4-Br	5-Cl	

Bsp. Nr.	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	F.P. [°C]
55a	2-N	H	4-COOH	H	H	
56a	CH	H	5-CO ₂ C ₂ H ₅	3-Cl	H	
57a	2-N	H	4-CONH-i-C ₃ H ₇	H	H	
58a	CH	CO ₂ CH ₃	4-SO ₂ CH ₃	3-Cl	H	

In den Tabellen 1 und 2 ist die Positionsangabe für R¹, R², R³, R⁴ und im Fall von X gleich N auch die Positionsangabe für N so zu verstehen, daß dem C-Atom im Benzol- oder Pyridinring, an dem die Verknüpfung mit der Uracilylamino-Gruppe erfolgt, die Bezugsposition 1 zugeordnet wird. Die Position der Substituenten R¹, R², R³, R⁴ sowie von N wird dann der allgemeinen Zählweise bekannter Nomenklaturregeln folgend bestimmt.

Die folgenden Vergleichsbeispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Hierin bedeuten die verwendeten Abkürzungen:

Schadpflanzen

- 5
- ABUTH Abutilon theophrasti
AGRRE Elymus repens
ALOMY Alopecurus myosuroides
GALAP Galium aparine
MATCH Matricaria chamomilla
- 10
- PANSS Panicum sp.
PHBPU Pharbitis purpurea
POLPE Polygonum sp.
SETVI Setaria Veridis
SORHA Sorghum halepense
- 15
- VERPE Veronica persica

Kulturpflanze

- ZEAMX Zea mays
- 20
- 0 = keine Schädigung
1 = 1–24% Schädigung
2 = 25–74% Schädigung
3 = 75–89% Schädigung
4 = 90–100% Schädigung
- 25

Anwendungsbeispiel A

Im Gewächshaus werden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit der erfindungsgemäßen Verbindung in einer Aufwandmenge von 0,03 kg Wirkstoff/ha behandelt. Dazu wird die Verbindung als Emulsion mit 500 l Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen gesprüht. Hier zeigt sie nach 2 Wochen sehr gute Wirkung gegen die Schadpflanzen und bessere Wirkung als das aus WO 95/04461 bekannte und zu Vergleichszwecken unter gleichen Bedingungen geprüfte Mittel.

35

40

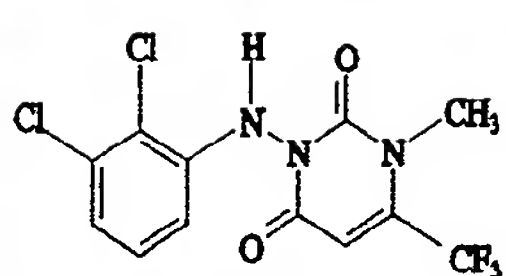
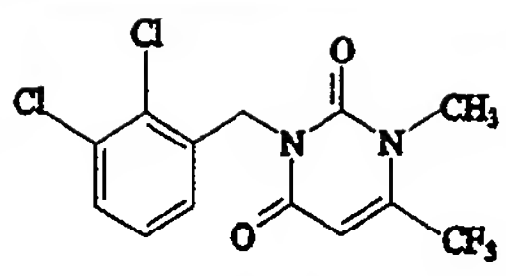
45

50

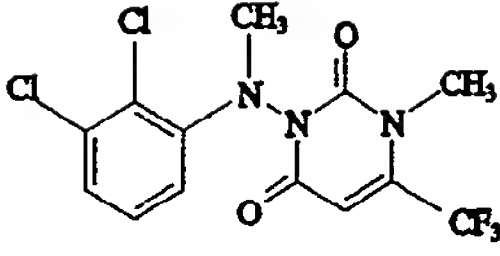
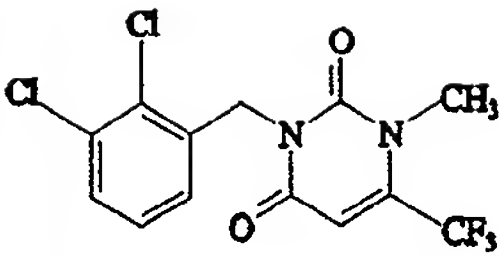
55

60

65

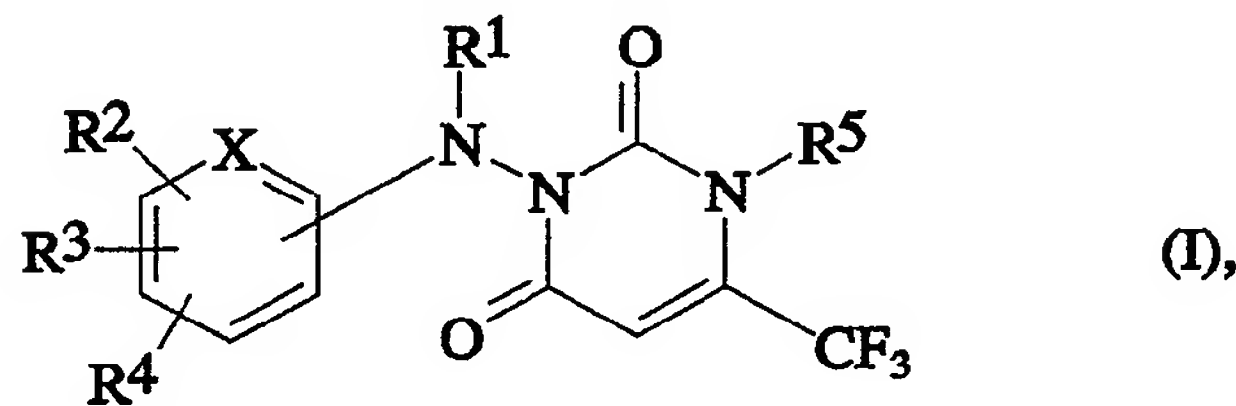
Geprüfte Verbindungen	A	A	S	P	S	A	G	M	P	V
	L	G	E	A	O	B	A	A	O	E
	O	R	T	N	R	U	L	T	L	R
	M	R	V	S	H	T	A	C	P	P
<div> (Beispiel Nr. 1)</div>	3	2	3	4	3	4	3	4	4	4
<div> (WO 95/04461)</div>	2	1	2	3	2	4	3	3	4	3
Unbehandelt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Im Gewächshaus werden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit der erfindungsgemäßen Verbindung in einer Aufwandmenge von 0,3 kg Wirkstoff/ha behandelt. Dazu wird die Verbindung als Emulsion mit 500 l Wasser/ha gleichmäßig auf die Erde mit den Samen der Testpflanzen gesprüht. Hier zeigt sie 2 Wochen nach der Behandlung sehr gute Wirkung gegen die Schadpflanzen und eine deutlich bessere Verträglichkeit gegenüber Mais als das aus WO 95/04461 bekannte und zu Vergleichszwecken unter gleichen Bedingungen geprüfte Mittel.

Geprüfte Verbindungen	Z E A M X	A G R R E P H B P U O L P E
 (Beispiel Nr. 2)	0	4 4 4
 (WO 95/04461)	3	4 4 4
Unbehandelt	0	0 0 0

Patentansprüche

1. Substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel I



in der
R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, Formyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl oder C₁-C₁₀-Alkoxycarbonyl,
R² Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkoxy, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₄-alkylaminocarbonyl oder C₁-C₄-Alkyl-sulfonyl,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₄-alkoxy,
R⁵ C₁-C₄-Alkyl oder Amino und
X CH oder N bedeuten.

2. Substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß

R¹ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Formyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl,

R² Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₂-alkoxy, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₃-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₃-alkylaminocarbonyl oder C₁-C₂-Alkyl-sulfonyl,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₁-C₃-Alkoxy,

R⁵ Methyl, Ethyl oder Amino und

X CH oder N bedeuten.

3. Substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₃-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,

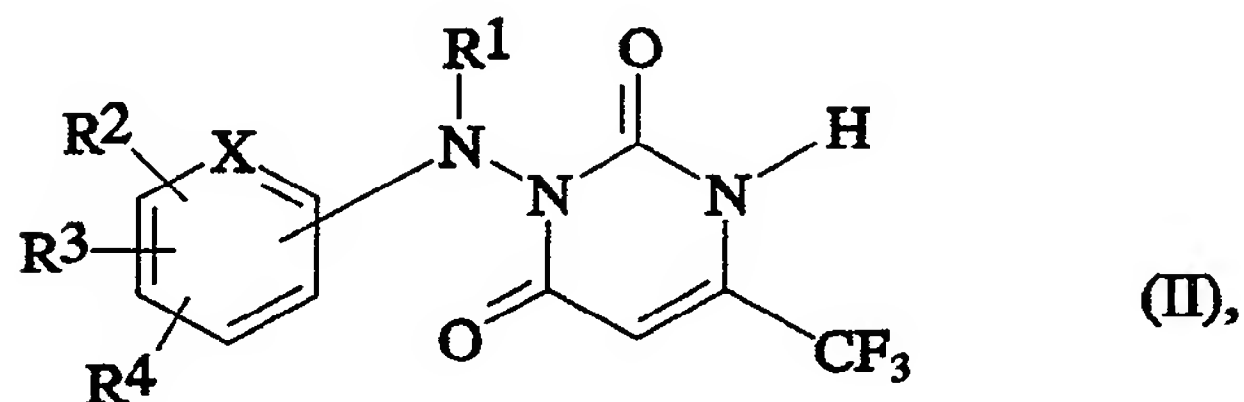
R² Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkyl, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkoxy, C₂-C₃-Alkenyloxy, C₃-C₄-Alkinyloxy, C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₂-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₂-alkoxy, Carboxyl, Aminocarbonyl, C₁-C₂-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₂-alkylaminocarbonyl oder C₁-C₂-Alkylsulfonyl,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, ein oder mehrfach durch Fluor oder Chlor substituiertes Methoxy,

R⁵ Methyl, Ethyl oder Amino und

X CH oder N bedeuten.

4. Substituierte 3-Arylamino-6-trifluormethyluracile der allgemeinen Formel II



in der R¹, R², R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man, falls R⁵ in der allgemeinen Formel I für C₁-C₄-Alkyl steht,

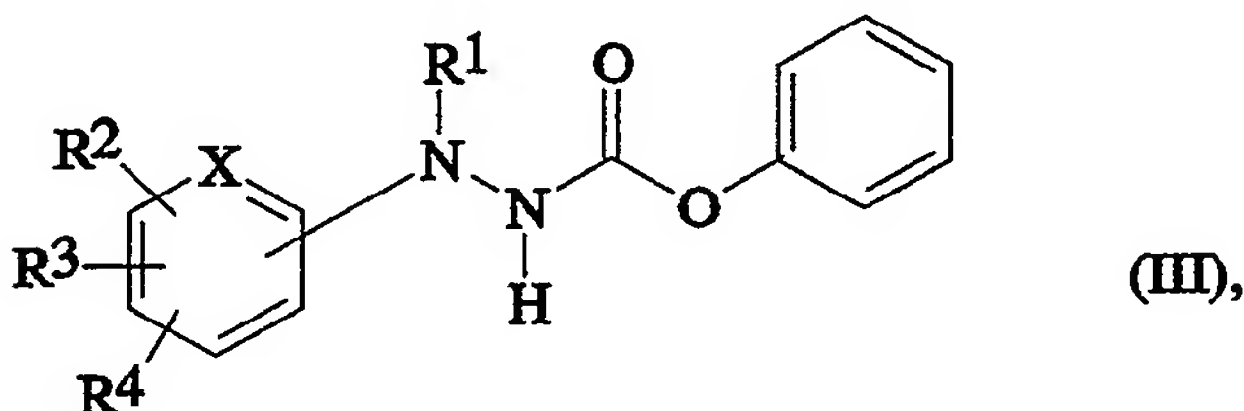
A) eine Verbindung der allgemeinen Formel II nach Anspruch 4 mit einem Alkylierungsreagenz

oder,

falls R⁵ in der allgemeinen Formel I für Amino steht,

B) eine Verbindung der allgemeinen Formel II nach Anspruch 4 zuerst mit einem Nitrosierungsreagenz und dann das so erhaltene N-Nitrosamin mit einem komplexen Hydrid umgesetzt, oder eine Verbindung der allgemeinen Formel II nach Anspruch 4 basenkatalysiert mit 2,4-Dinitrophenoxyamin umgesetzt.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Amino-4,4,4-trifluormethylcrotonsäureethylester mit einer Base in einem inerten Lösungsmittel vorlegt und anschließend mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



in der R¹, R², R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

7. Mittel mit herbizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

8. Mittel mit herbizider Wirkung nach Anspruch 7 in Mischung mit Träger- und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

9. Verfahren zur Bekämpfung monokotyle und dikotyle Schadpflanzen in land- und forstwirtschaftlichen Nutzkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums aufgebracht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen in Mischung mit Träger- und/oder oberflächenaktiven Stoffen eingesetzt werden.